

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-156245

(43)Date of publication of application : 06.06.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 10-329721

(71)Applicant : JAPAN STORAGE BATTERY CO
LTD

(22)Date of filing : 19.11.1998

(72)Inventor : MARUTA JUNICHI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To maintain the high level of initial discharge capacity and to improve a cycle life characteristic by containing, in an electrolyte, a compound for which the first stage acid dissociation constant(pKa) of itself or its conjugate acid in an aqueous solution is specified.

SOLUTION: In manufacturing this nonaqueous electrolyte battery, a transition metal composite oxide such as nickel oxyhydroxide, lithium cobaltate, lithium nickelate or lithium manganate is used as a positive electrode active material. The battery excellent in a cycle life characteristic can be provided by containing, in an electrolyte, a compound for which the value of the first stage acid dissociation constant(pKa) of itself or its conjugate acid in an aqueous solution is 8.0 or more. Phenol or the like, and ethylamine or the like are offered as an example for the compound for which the value of its first stage acid dissociation constant(pKa) in an aqueous solution is 8.0 or more, and as an example for the compound for which the value of the first stage acid dissociation constant(pKa) of its conjugate acid in an aqueous solution is 8.0 or more, respectively.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-156245

(P2000-156245A)

(43) 公開日 平成12年6月6日 (2000.6.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 5 H 0 2 9
	4/02	4/02	Z
	4/58	4/58	C

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-329721
(22) 出願日 平成10年11月19日 (1998.11.19)

(71) 出願人 000004282
日本電池株式会社
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地
(72) 発明者 丸田 順一
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地 日本電池株式会社内
Fターム(参考) 5H029 AJ05 AK02 AK03 AL12 AM05
AM07 HJ00 HJ02

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池

(57) 【要約】

【課題】 3 V系非水電解質二次電池用正極活物質の有力な候補としてのオキシ水酸化ニッケルは、初期放電容量は非常に大きい、サイクル寿命特性が良好でないという欠点を有しており、サイクル寿命性能の向上が望まれていた。

【解決手段】 それ自身またはその共役酸の水溶液中における第1段目の酸解離定数 (p K a) の値が8. 0以上である化合物 (a) を電解液中に含ませる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】それ自身またはその共役酸の、水溶液中における第1段目の酸解離定数（ pK_a ）の値が8.0以上である化合物（a）を、電解質中に含むことを特徴とする非水電解質電池。

【請求項2】正極活物質として、オキシ水酸化ニッケルまたはオキシ水酸化ニッケルにニッケル以外の金属元素および／またはカルコゲンを一種以上添加した化合物を用いたことを特徴とする、請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項3】正極活物質として、化学式 $A_xM_yO_z$ （ただし、 $0 \leq x \leq 2$ 、 $0 < y \leq 2$ 、AはLi、NaまたはLi+Na、MはNi、Co、Mn、Ti、Vからなる群から選ばれる金属）で表される化合物（b）または化合物（b）にその中に含まれていない金属元素および／またはカルコゲンを一種以上添加した化合物を用いたことを特徴とする、請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項4】化合物（a）が、エチルアミン、カテコール、 α -クレゾール、 m -クレゾール、 p -クレゾール、 α -クロロフェノール、 m -クロロフェノール、 p -クロロフェノール、ジエチルアミン、シクロヘキシルアミン、ジメチルアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、1-ナフトール、2-ナフトール、 m -ニトロフェノール、フェノール、1,4-ブタンジアミン、ブチルアミン、 α -フルオロフェノール、 m -フルオロフェノール、 p -フルオロフェノール、1,3-プロパンジアミン、 α -プロモフェノール、1,6-ヘキサレンジアミン、ヘキシルアミン、ベンジルアミン、メチルアミン、レソルシノール、アセチルアセトン、2-アミノエタノール、システアミン、 β -アラニンアミド、ウラシル、エタンチオール、オイゲノール、グアニジン、サリチルアルデヒド、ジエタノールアミン、4,7-ジチア-1,10-ジアザデカン、ジベンゾイルメタン、2,3-ジメチルカプトプロパノール、スペルミジン、トリス（ヒドロキシメチル）メチルアミン、ピペリジン、ピロガロール、ベンゾイルアセトン、2-メルカプトエタノール、モルホリン、アンモニア、ジフェニルグアニジン、テトラメチルグアニジン、トリエタノールアミン、トリブチルアミンよりなる群から選ばれる化合物であることを特徴とする、請求項1、2または3記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非水電解質電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ポータブル電子機器の発達とともに、高性能電池の開発が望まれている。負極に炭素材料を、正極に層状構造を有する複合酸化物であるコバルト酸リチウムを用いたリチウムイオン電池は、作動電圧

が高く、エネルギー密度が高い非水電解質電池として実用化されている。しかし、コバルト酸リチウムは資源的に乏しくかつ高価なため、その代替物質としてリチウム含有マンガン複合酸化物あるいはニッケル酸リチウムが提案されている。これらの複合酸化物は、平均作動電圧が4V付近である、いわゆる4V系リチウム二次電池用の正極活物質である。一方、3V以下の低電圧で作動するICの開発が進んでいることや、電池の安全性の観点から、今後3V系非水電解質二次電池の需要が増大するものと推測される。しかしながら、3V系非水電解質二次電池用正極活物質として一般に知られるのは、 $LiMnO_2$ や V_2O_5 のみであり、それらの物質にしても、放電容量やサイクル寿命特性の面で、問題点を多く有しているために、メモリーバックアップ用など、非常に限られた用途でのみ使用されているのが現状である。一方、オキシ水酸化ニッケルが3V系非水電解質二次電池用正極活物質として利用できることが、最近報告されている（電気化学会第64回大会、講演番号3A06）。この報告によると、オキシ水酸化ニッケルの理論放電容量が約290mAh/gであるのに対して、95%以上の利用率に相当する、285mAh/gもの高い初期放電容量を示しており、ノートパソコン用電源など、高エネルギー密度の電池を必要とする用途にも十分利用可能であるといえる。しかし、このオキシ水酸化ニッケルは、サイクル寿命特性が良好でないという欠点を有している。このサイクル寿命性能の向上が、実用化のための大きな問題点となっており、その解決策が待たれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】前述したように、オキシ水酸化ニッケルは、3V系非水電解質二次電池用正極活物質の有力な候補として期待されており、初期放電容量は非常に高い水準にあるが、サイクル寿命特性が良好でないという欠点を有している。すなわち、オキシ水酸化ニッケルの実用化のために、そのサイクル寿命性能の向上が望まれている。また、 $LiMnO_2$ や V_2O_5 についても、サイクル寿命特性の改善は、性能向上に向けての大きな課題である。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明になる非水電解質電池は、それ自身またはその共役酸の水溶液中における第1段目の酸解離定数（ pK_a ）の値が8.0以上である化合物（a）を電解質中に含むことを特徴とするものである。

【0005】また、本発明になる非水電解質電池は、正極活物質として、オキシ水酸化ニッケル、オキシ水酸化ニッケルにニッケル以外の金属元素および／またはカルコゲンを一種以上添加した化合物、化学式 $A_xM_yO_z$ （ただし、 $0 \leq x \leq 2$ 、 $0 < y \leq 2$ 、AはLi、NaまたはLi+Na、MはNi、Co、Mn、Ti、Vからなる群から選ばれる金属）で表される化合物（b）ま

たは化合物(b)にその中に含まれていない金属元素および/またはカルコゲンを一種以上添加した化合物を用いたことを特徴とするものである。さらに、上記化合物(a)がエチルアミン等の化合物であることを特徴とするものである。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明になる非水電解質電池は、従来のオキシ水酸化ニッケルもしくはコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウムなどの遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いて、電解液におもにカーボネート系溶媒を用いるような非水電解質電池ではなく、それ自身またはその共役酸の水溶液中における第1段目の酸解離定数(pKa)の値が8.0以上であるような化合物(a)を含む電解液を使用することを特徴とし、サイクル寿命特性の優れた非水電解質電池を得ることができる。水溶液中における第1段目の酸解離定数(pKa)の値が8.0以上であるような化合物

(a)としてはフェノール等、また、共役酸の水溶液中における第1段目の酸解離定数(pKa)の値が8.0以上であるような化合物(b)としてはエチルアミン等が挙げられる。なお、ここで「電解質」とは、非水溶媒に電離する性質のある溶質を溶解した溶液や、それを適当なゲル中に保持したもの、または固体電解質など、電池の正負極間にあってイオン伝導をつかさどる物質すべてのことをいう。本発明においては、正極活物質としてオキシ水酸化ニッケルまたはオキシ水酸化ニッケルにニッケル以外の金属元素および/またはカルコゲンを一種以上添加した化合物を用いるのがよく、また、正極活物質とし、化学式 $A_xM_yO_2$ (ただし、 $0 \leq x \leq 2$ 、 $0 < y \leq 2$ 、AはLi、NaまたはLi+Na、MはNi、Co、Mn、Ti、Vからなる群から選ばれる金属)で表される化合物(b)または化合物(b)にその中に含まれていない金属元素および/またはカルコゲンを一種以上添加した化合物を用いても同様の効果が得られる。化合物(a)としては、エチルアミン、カテコール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、ジエチルアミン、シクロヘキシルアミン、ジメチルアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、1-ナフトール、2-ナフトール、m-ニトロフェノール、フェノール、1,4-ブタンジアミン、ブチルアミン、o-フルオロフェノール、m-フルオロフェノール、p-フルオロフェノール、1,3-プロパンジアミン、o-プロモフェノール、1,6-ヘキサレンジアミン、ヘキシルアミン、ベンジルアミン、メチルアミン、レソルシノール、アセチルアセトン、2-アミノエタノール、システアミン、 β -アラニンアミド、ウラシル、エタンチオール、オイゲノール、グアニジン、サリチルアルデヒド、ジエタノールアミン、4,7-ジチア-1,10-ジアザデカン、ジベンゾイルメタン、

2,3-ジメチルカプトプロパノール、スベルミジン、トリス(ヒドロキシメチル)メチルアミン、ピペリジン、ピロガロール、ベンゾイルアセトン、2-メルカプトエタノール、モルホリン、アンモニア、ジフェニルグアニジン、テトラメチルグアニジン、トリエタノールアミン、トリブチルアミンの中から少なくとも1種以上を選択するのがよい。また、電解液溶媒としては、それ自身またはその共役酸の水溶液中における第1段目の酸解離定数(pKa)の値が8.0以上である化合物(a)に、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、メチルアセテート等の極性溶媒を1種以上混合した混合溶媒を使用してもよい。さらに、電解液に含有させる塩としては、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiClO₄、LiSCN、LiI、LiCF₃SO₃、LiCl、LiBr、LiCF₃CO₂等のリチウム塩、もしくはこれらの混合物を用いてもよく、その濃度も溶媒と塩の組み合わせにより、最適値とすればよい。また、電解質として、リチウムイオン導電性固体高分子電解質膜を使用することもできる。この場合、高分子中に含有させる電解液と、固体高分子電解質膜の細孔中に含有させる電解液との電解液溶媒や支持塩の濃度が異なってもよい。負極材料としては、金属リチウム、例えばAl、Si、Pb、Sn、Zn、Cd等とリチウムの合金、LiFe₂O₃等の遷移金属複合酸化物、WO₂、MoO₂等の遷移金属酸化物、グラファイト、カーボン等の炭素質材料、Li₃(Li₃N)等の窒化リチウム、またはこれらの混合物を用いてもよい。

【0007】

【実施例】以下、本発明を好適な実施例を用いて説明するが、本発明の適用範囲はこれに限定されるものではない。

【0008】[実施例1] 正極活物質としての粒子径5~50 μ のオキシ水酸化ニッケル86wt%、導電材としてアセチレンブラック5wt%、結着剤としてポリニフ化ビニリデン9wt%(n-メチル-2-ピロリドン溶液に溶解した溶液として使用)とをドライルーム内で混合して、ペースト状にしてから集電体のニッケル網に塗布した後、100℃で乾燥して、大きさが15mm×15mmの正極板を製作した。

【0009】この正極板1枚に対して、対極に同じ大きさのリチウム金属板2枚を用いた。電解液には、1Mの過塩素酸リチウムを含むジエチルアミン、エチレンカーボネートおよびジエチルカーボネートをそれぞれ体積比で1:3:6の割合で混合した混合溶液50mlを用い

て、本発明による電池Aを製作した。

【0010】【実施例2】1Mの過塩素酸リチウムを含むシクロヘキシルアミン、エチレンカーボネートおよびジエチルカーボネートをそれぞれ体積比で1:3:6の割合で混合した混合溶液を電解液として用いる以外は実施例1と全く同様にして、本発明による電池Bを製作した。

【0011】【実施例3】1Mの過塩素酸リチウムを含むピペリジン、エチレンカーボネートおよびジエチルカーボネートをそれぞれ体積比で1:3:6の割合で混合した混合溶液を電解液として用いる以外は実施例1と全く同様にして、本発明による電池Cを製作した。

【0012】【実施例4】粒子径5~50 μ のニッケル酸リチウム(LiNiO₂)を正極活物質として用いる以外は実施例1と全く同様にして、本発明による電池Dを製作した。

【0013】【実施例5】粒子径5~50 μ のコバルト酸リチウム(LiCoO₂)を正極活物質として用いる以外は実施例1と全く同様にして、本発明による電池Eを製作した。

【0014】【実施例6】粒子径5~50 μ のスピンル相マンガン酸リチウム(LiMn₂O₄)を正極活物質として用いる以外は実施例1と全く同様にして、本発明による電池Fを製作した。

【0015】【実施例7】粒子径5~50 μ のマンガン(III)酸リチウム(LiMnO₂)を正極活物質として用いる以外は実施例1と全く同様にして、本発明による電池Gを製作した。

【0016】【実施例8】粒子径5~50 μ のチタン酸リチウム(Li₄Ti₅O₁₂)を正極活物質として用いる以外は実施例1と全く同様にして、本発明による電池Hを製作した。

【0017】【実施例9】粒子径5~50 μ の五酸化バナジウム(V₂O₅)を正極活物質として用いる以外は実施例1と全く同様にして、本発明による電池Iを製作した。

【0018】【実施例10】粒子径5~50 μ のニッケル酸ナトリウム(NaNiO₂)を正極活物質として用いる以外は実施例1と全く同様にして、本発明による電池Jを製作した。

【0019】【実施例11】粒子径5~50 μ のニッケル(II)酸リチウム(Li₂NiO₂)を正極活物質として用いる以外は実施例1と全く同様にして、本発明による電池Kを製作した。

【0020】【従来例1】粒子径5~50 μ のオキシ水酸化ニッケルを正極活物質を用いて、1Mの過塩素酸リチウムを含むエチレンカーボネートおよびジエチルカーボネートを体積比で1:1の割合で混合した混合溶液を

電解液として用いる以外は実施例1と全く同様にして、従来例による電池Lを製作した。

【0021】【従来例2】粒子径5~50 μ のニッケル酸リチウム(LiNiO₂)を正極活物質を用いる以外は従来例1と全く同様にして、従来例による電池Mを製作した。

【0022】【従来例3】粒子径5~50 μ のコバルト酸リチウム(LiCoO₂)を正極活物質を用いる以外は従来例1と全く同様にして、従来例による電池Nを製作した。

【0023】【従来例4】粒子径5~50 μ のマンガン酸リチウム(LiMn₂O₄)を正極活物質を用いる以外は従来例1と全く同様にして、従来例による電池Oを製作した。

【0024】【従来例5】粒子径5~50 μ のマンガン(III)酸リチウム(LiMnO₂)を正極活物質として用いる以外は従来例1と全く同様にして、従来例による電池Pを製作した。

【0025】【従来例6】粒子径5~50 μ のチタン酸リチウム(Li₄Ti₅O₁₂)を正極活物質として用いる以外は従来例1と全く同様にして、従来例による電池Qを製作した。

【0026】【従来例7】粒子径5~50 μ の五酸化バナジウム(V₂O₅)を正極活物質として用いる以外は従来例1と全く同様にして、従来例による電池Rを製作した。

【0027】【従来例8】粒子径5~50 μ のニッケル酸ナトリウム(NaNiO₂)を正極活物質を用いる以外は従来例1と全く同様にして、従来例による電池Sを製作した。

【0028】【従来例9】粒子径5~50 μ のニッケル(II)酸リチウム(Li₂NiO₂)を正極活物質を用いる以外は従来例1と全く同様にして、従来例による電池Tを製作した。

【0029】【電池評価試験】上記方法によって得られた各電池を25℃、0.5mA/cm²の電流密度で定電流にて充放電をおこなった。ただし、充電終止電圧と放電終止電圧は、使用する正極活物質に応じて異なる値に設定した。同様にして、10サイクル充放電を繰り返した。

【0030】本発明による電池A、B、C、D、E、F、G、H、I、J、Kならびに従来電池L、M、N、O、P、Q、R、SおよびTの1サイクル目および30サイクル経過後の放電容量ならびにその30サイクル経過後の容量保持率を示した表である。

【0031】

【表1】

電池番号		充電終止 電圧	放電終止 電圧	1サイクル目 放電容量	30サイクル目 放電容量	容量 保持率
		V vs. Li/Li ⁺	V vs. Li/Li ⁺	mAh/g	mAh/g	%
本 発 明 に な る 電 池	A	4.2	1.5	248	214	86
	B	4.2	1.5	236	202	86
	C	4.2	1.5	237	194	82
	D	4.2	3.0	193	187	97
	E	4.2	3.0	147	141	96
	F	4.2	3.0	110	102	93
	G	4.2	1.5	144	137	95
	H	3.0	1.0	157	154	98
	I	4.0	2.0	148	138	93
	J	4.2	3.0	172	166	97
	K	4.2	1.5	231	222	96
従 来 例 に な る 電 池	L	4.2	1.5	263	83	32
	M	4.2	3.0	195	173	89
	N	4.2	3.0	154	143	93
	O	4.2	3.0	113	94	83
	P	4.2	1.5	151	132	87
	Q	3.0	1.0	158	150	95
	R	4.0	2.0	150	132	88
	S	4.2	3.0	173	142	82
	T	4.2	1.5	236	155	66

【0032】表1には、各活物質の1サイクル目および30サイクル経過後の放電容量値およびその初期放電容量に対する容量保持率を示している。まず、正極活物質としてオキシ水酸化ニッケルを用いた電池A、B、CおよびIを比較する。初回の放電容量の値は、すべてにおいて大差がなかった。しかし、30サイクル経過後の放電容量値および初期放電容量に対する容量保持率をみると、その差は歴然としており、本発明になる電池A、BおよびCの方が、従来例による電池Iに比べて優れた寿命特性を示している。オキシ水酸化ニッケル中のニッケルは本来3価であるが、酸性条件下では還元されて2価のニッケルへと変化しやすい。ところが本発明になる電池においては、電解液中に、それ自身もしくはその共役酸の、水溶液中における第1段目のpKaの値が8.0以上である化合物を添加したことによって、電解質がより塩基性となり、オキシ水酸化ニッケル中のニッケルが3価から2価へと変化してオキシ水酸化ニッケルが分解するのを抑制し、オキシ水酸化ニッケルの安定性が向上したものと考えられる。このような正極活物質の安定性向上の効果は、オキシ水酸化ニッケルに対してだけ得られるものではない。一般に、非水電解質電池の正極活

質に用いられるような遷移金属を含む複合酸化物は塩基性酸化物であり酸に対して不安定であるため、本発明の手法はそのような正極活物質に対しても、寿命特性の向上に効果的であるといえる。表1をみると、正極活物質としてニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム、スピネル相マンガン酸リチウム、マンガン(III)酸リチウム、スピネル相チタン酸リチウム、バナジン酸リチウム、ニッケル酸ナトリウム、ニッケル(II)酸リチウムを用いた場合においても、本発明による電池の方がそれぞれサイクル寿命特性に優れていることが確認できる。なお、それ自身もしくはその共役酸の、水溶液中における第1段目のpKaの値が8.0以上である化合物(a)としてエチルアミン等を電解液中に含んだ電池においても、上記と同様の正極活物質の安定化の効果が得られ、その結果として優れた充放電サイクル特性を示した。さらには、ここに示した以外にも電解質支持塩に、それ自身もしくはその共役酸の、水溶液中における第1段目のpKaの値が8.0以上の化合物を用いても同様の効果が得られる。

【0033】

【発明の効果】本発明になる構成の非水電解質電池にお

ける充放電サイクル寿命特性改善の効果は、それ自身もしくはその共役酸の、水溶液中における第1段目の pK_a の値が8.0以上の化合物を電解質に含ませて、電解質を塩基性の条件にすることによって、各正極活物質の安定性が向上したためであると考えられる。本発明の構成とすることによって、各正極活物質中の元素の一部を他の金属元素やカルコゲンで置換した誘導体についても同様に、活物質の安定性の向上、ひいては電池のサイクル寿命特性の向上が実現できる。また、この発明による効果は、電解質が非水溶媒に電離する性質のある溶質を溶解した溶液である場合にとどまらず、それを適当なゲ

ル中に保持したもの、または固体電解質など、正極活物質と接触しうるすべての形態の電解質を用いた非水電解質電池について発現することは自明である。以上述べたように、本発明になる電池では、従来課題であったオキシ水酸化ニッケルのサイクル寿命性能の向上を達成することができる。また、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウムなどの遷移金属複合酸化物についても、サイクル寿命特性の向上が実現できる。したがって、高容量かつ長寿命の高性能非水電解質電池を提供できる。それゆえに本発明の工業的価値は極めて大である。

10